

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-285324

(43)Date of publication of application : 11.10.1994

(51)Int.Cl.

B01D 53/22  
B01D 53/34  
B01D 53/34  
B01D 61/58

(21)Application number : 05-100432

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 02.04.1993

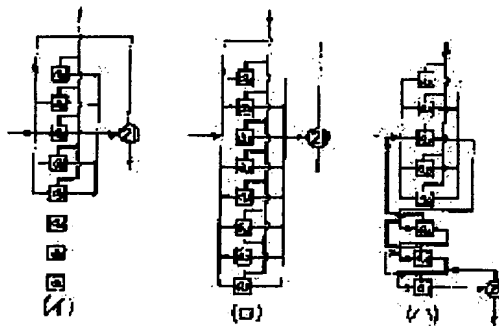
(72)Inventor : INOUE KENICHI  
KAWASHIMA TOSHIYUKI

## (54) TREATMENT OF FLUID

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To effectively recover organic solvent components with proper control and to discharge waste gas with low concentration of the organic solvent by automatically performing in-parallel connection operation of membrane modules according to the feed quantity of fluid to be treated or in-series connection operation according to the prescribed concentrations of components of the fed fluid to be treated.

**CONSTITUTION:** In the case the feed quantity of waste gas to be treated and the vapor concentration of organic solvent components in the waste gas are stationary, in-parallel connection operation of main membrane modules whose number meets the stationary conditions is performed. In this case, the residual unoperated membrane modules a1, a2... are made on standby as auxiliary modules. And when the feed quantity of the waste gas to be treated is under the stationary value, the increase in the gas flow rate is detected and several of the standby modules a1, a2,... are also given in-parallel connection operation according to the increased gas flow rate. Gas separation treatment is made under a prescribed stage cut of each module and the recovery with high efficiency of organic solvent in a condenser 21 is secured to lower the concentration of organic solvent components in the gas released in the air.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]



[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-285324

(43) 公開日 平成6年(1994)10月11日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>  
B01D 53/22  
53/34  
61/58  
識別記号  
ZAB 9153-4D  
ZAB  
117 Z  
8014-4D

F I

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全5頁)

(21) 出願番号 特願平5-100432

(22) 出願日 平成5年(1993)4月2日

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 井上 賢一

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72) 発明者 川島 敏行

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

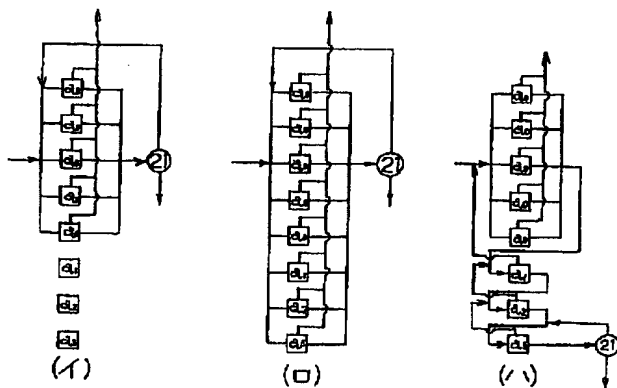
(74) 代理人 弁理士 松月 美勝

(54) 【発明の名称】 流体の処理方法

(57) 【要約】

【目的】凝縮性有機溶剤成分を含有する窒素ガス等の不活性ガスの混合ガスを膜処理法により分離処理して有機溶剤成分を回収する場合、排ガスの供給流量または排ガス中の有機溶剤成分濃度が変動しても、実質上膜モジュールのそのステージカット、膜間差圧等の操作条件はもとのままで、的確な制御により有機溶剤成分を効率よく回収でき、排ガスを有機溶剤低濃度で大気に出放できる排ガスの分離処理方法を提供する。

【構成】複数台の膜モジュールを使用し、図2の(ロ)のように、被処理流体供給量に応じてこれらモジュール中の数台の膜モジュールを並列接続運転すること並びに図2の(ハ)のように、供給被処理流体の所定成分濃度に応じてこれらモジュール中の数台の膜モジュールを直列接続運転することを自動的に行わせる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】被処理流体中から所定の成分を膜モジュールにより分離・回収する方法において、複数台の膜モジュールを使用し、被処理流体供給量に応じてこれらモジュール中の数台の膜モジュールを並列接続運転すること並びに供給被処理流体の所定成分濃度に応じてこれらモジュール中の数台の膜モジュールを直列接続運転することを自動的に行わせることを特徴とする流体の処理方法。

【請求項 2】被処理流体が凝縮性有機溶剤成分を含有する窒素ガス等の不活性ガスの混合ガスであり、所定の成分が有機溶剤成分である請求項 1 記載の流体の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は流体を膜モジュールを用いて処理する方法に関し、凝縮性有機溶剤成分を含有する窒素ガス等の不活性ガスの混合ガスから有機溶剤成分を分離・回収する場合に使用するものである。

【0002】

【従来の技術】各種化学工場や石油コンビナート等に設置されている、爆発性若しくは有毒性の有機溶剤成分を取り扱う貯留タンク、溶解攪拌槽、反応槽、中継タンク、吸収塔、蒸留塔等の各種塔槽類においては、通常、安全のために窒素ガス等の不活性ガスを注入しており、この不活性ガスを大気へ放出する際には、そのガス中に含まれる有機溶剤成分蒸気を環境衛生上並びに経済上の観点から、分離・回収している。

【0003】旧来、この分離・回収のためのガス処理には、排ガス中の有機溶剤成分濃度範囲に応じて冷却法や吸収法（%オーダーの濃度範囲の場合）、燃焼法や吸着法（ppmオーダーの濃度範囲の場合）を使用している。この場合、排ガスの供給流量または排ガス中の有機溶剤成分濃度は一定ではなく、これに対処するために、冷却法や吸収法では冷却水や吸収剤の温度制御や流量制御を行い、燃焼法では触媒の利用や燃焼条件の制御を行い、吸着法では吸着・脱着時間の制御を行っている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記の諸法に代わるガス処理法として分離膜法が注目されている。上記冷却法では冷却媒体、吸収法では吸収媒体、燃焼法では燃焼剤、吸着法では吸着剤等のように被処理排ガス以外の第 2 の流体を必要とするのに対し、分離膜法では被処理排ガス以外の流体を使用することなく分離を行うことができ、システムや操作の簡易化を図ることができる。また、第 2 の流体の製造手段や処理手段も不要であり、省エネルギー効果も大である。

【0005】しかしながら、分離膜法では、上記した排ガス中の有機溶剤成分濃度の変動、排ガスの供給量変動に対応するためのシステム制御は容易ではない。分離膜

性能に影響を及ぼす装置上の操作条件は、主として膜間差圧（供給側と透過側の圧力差）とステージカット（透過ガス量／供給ガス量）であり、供給ガス濃度や流量に変動が生じる場合、これらの因子の制御が必要になるが、これらの因子の制御は何れも被処理ガスそのものの流量や圧力制御であって、分離膜装置に入る供給ガス条件の制御が必要となり、上記第 2 の流体制御とは本質的に異なり、制御中の制約があり、的確な制御は困難である。

【0006】本発明の目的は、凝縮性有機溶剤成分を含有する窒素ガス等の不活性ガスの混合ガスを膜処理法により分離処理して有機溶剤成分を回収する場合、排ガスの供給流量または排ガス中の有機溶剤成分濃度が変動しても、的確な制御により有機溶剤成分を効率よく回収でき、排ガスを有機溶剤低濃度で大気へ放出できる排ガスの分離処理方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の流体の処理方法は、被処理流体が凝縮性有機溶剤成分を含有する窒素ガス等の不活性ガスの混合ガス中から有機溶剤成分を膜モジュールにより分離・回収する方法において、複数台の膜モジュールを使用し、被処理流体供給量に応じてこれらモジュール中の数台の膜モジュールを並列接続運転すること並びに供給被処理流体の所定成分濃度に応じてこれらモジュール中の数台の膜モジュールを直列接続運転することを自動的に行わせることを特徴とする構成である。

【0008】

【作用】排ガス供給量が増加すると、それにに応じて数台の膜モジュールが並列接続で運転されて膜分離装置の流量処理能力が増大されるから、排ガス供給量の増加にもかかわらず、膜モジュールの透過側には所定の高濃度の有機溶剤成分蒸気含有ガスが得られる。

【0009】また、排ガス中の有機溶剤成分が減少すると、それにに応じて数台の膜モジュールが直列接続で運転されて膜分離システムの濃縮能力が増大されるから、排ガス中の有機溶剤成分濃度の減少にもかかわらず、膜モジュールの透過側には所定の高濃度の有機溶剤成分蒸気含有ガスが得られる。従って、高濃度の有機溶剤成分蒸気含有ガスの冷却凝縮によって、有機溶剤成分を効率良く回収でき、大気放出ガスの有機溶剤成分濃度を低濃度に行うことができる。

【0010】

【実施例】以下、図面により本発明の実施例について説明する。図 1 は本発明において使用する膜モジュールシステムを示す説明図である。図 1 において、 $a_0$ 、…は定常運転される主膜モジュール、 $a_1$ 、 $a_2$ 、…は残りの補助膜モジュールである。21 は有機溶剤成分蒸気の凝縮器、22 は凝縮液回収配管、23 は不凝縮ガスのリサイクル配管である。24 は大気放出配管である。

【0011】本発明の処理対象となる被処理ガスは、槽塔類から排出されてくる凝縮性有機溶剤成分を含有せる窒素ガス等の不活性ガスの混合ガスであり、このガスが膜モジュールで処理され、有機溶剤成分が濃縮されたガス（濃縮ガス）と有機溶剤成分が希釈されたガス（稀薄ガス）とに分離され、稀薄ガスが大気に放出され、他方、濃縮ガスにおいては凝縮器に送入され、凝縮液（有機溶剤）が回収され、不凝縮ガスが膜モジュールの供給側にリサイクルされていく。この場合、濃縮ガスの有機溶剤成分蒸気濃度は、凝縮器内の圧力、温度下での飽和蒸気濃度以上の高濃度に維持する必要がある。

【0012】上記において、被処理排ガスの供給量並びに被処理排ガス中の有機溶剤成分蒸気濃度が定常である場合は、図2の（イ）に示すように、その定常条件に応じた台数の主膜モジュールを並列接続運転する（この数台の膜モジュールの並列接続運転に代え、その定常条件に応じ得る一台の大容量膜モジュールを運転してもよい）。この場合、残りの未運転の膜モジュール $a_1$ 、 $a_2$ …は、次に述べる被処理排ガスの供給量の増大、被処理排ガス中の有機溶剤成分蒸気濃度の減少に対し補助モジュールとして待機させておく。

【0013】被処理排ガスの供給量が定常値よりも多くなれば（高風量条件となれば）、そのガス流量の増加を検出手段で検出し、図2の（ロ）に示すように、上記待機モジュール $a_1$ 、 $a_2$ …中、増加ガス流量に応じて数台のモジュールをも並列接続運転させ、各モジュールの所定のステージカットのもとでガスの分離処理を行い、濃縮ガスの有機溶剤成分蒸気濃度を所定の高濃度に保持し、凝縮器21における有機溶剤の高効率回収を確保し、この高効率回収に伴い大気放出ガスの有機溶剤成分の低濃度化を確保する。

【0014】被処理排ガスの有機溶剤成分蒸気濃度が定常値よりも低くなれば（低濃度条件となれば）、濃度低下を適当な検出手段で検出し、図2の（ハ）に示すように、上記待機モジュール $a_1$ 、 $a_2$ …中、有機溶剤成分濃度の減少程度に応じて数台のモジュールをも直列接続運転させ、膜モジュールシステムによって順次濃縮倍率を高め、濃縮ガスの有機溶剤成分蒸気濃度を所定の高濃度に保持し、凝縮器21における有機溶剤の高効率回収を確保し、この高効率回収に伴い大気放出ガスの有機溶剤成分の低濃度化を確保する。高風量条件〔低濃度条件〕から低濃度条件〔高風量条件〕に変化すれば、図2の（ロ）の並列接続運転〔図2の（ハ）の直列接続運転〕から図2の（ハ）の直列接続運転〔図2の（ロ）の並列接続運転〕に切替えさせる。

【0015】図3の（イ）は上記の並列接続運転の一例を示し、膜モジュールの膜には、有機溶剤成分蒸気に対して選択透過性を有するものを使用してある。図3の（イ）において、 $A_0$ は定常運転の主膜モジュール、 $b_0$ は主膜モジュールの透過側を減圧する真空ポンプ、 $c_0$

は非透過の稀薄ガスを大気に放出するブロア、21は濃縮ガスの凝縮器であり、主膜モジュール $A_0$ に対し補助膜モジュール $a_1$ 、 $a_2$ …を並列接続運転し、各モジュール $A_0$ 、 $a_1$ 、 $a_2$ …の非透過側稀薄ガスをブロア $c_0$ により大気中に放出し、各モジュール $A_0$ 、 $a_1$ 、 $a_2$ …の各真空ポンプ $b_0$ 、 $b_1$ 、 $b_2$ …による透過側減圧下、各モジュール $A_0$ 、 $a_1$ 、 $a_2$ …の濃縮ガスを凝縮器21に送り、凝縮液を回収し、不凝縮液を並列モジュール群に対する供給側にリサイクル配管23によりリサイクルさせている。各補助モジュール $a_1$ 、 $a_2$ …に対しブロア $c_1$ 、 $c_2$ …が設けられているが、これらブロア $c_1$ 、 $c_2$ …は、この並列接続運転では使用されない。

【0016】図3の（ロ）は上記の直列接続運転の一例を示し、定常運転の主膜モジュール $A_0$ に対し、上記補助膜モジュール $a_1$ 、 $a_2$ …を直列接続し、上記した未使用のブロア $c_1$ 、 $c_2$ …を使用し各補助モジュール $a_1$ 、 $a_2$ …の非透過稀薄ガスを一段前のモジュール $A_0$ 、 $a_1$ …の供給側にリサイクルし、最下段モジュール $a_3$ から凝縮器21に濃縮ガスを送り、不凝縮ガスを最下段モジュール $a_3$ の供給側にリサイクルし、主膜モジュール $A_0$ から非透過稀薄ガスをブロア $c_0$ により大気に放出している。

【0017】上記直列接続運転での膜モジュールの配列は透過側のガスを順次、次の膜モジュールに導いていく、所謂、カスケード配列である。しかし、各膜モジュールの膜に窒素ガスに対し選択透過性を有するものを使用し、目的の有機溶剤成分を各モジュールの非透過側に導くこともでき、この場合はシリーズ配列が使用される。

【0018】上記の主膜モジュールには、排ガスの定常供給条件に対応できるものであれば、1個の大容量モジュールのみから成るもの、小容量のモジュールを並列接続したもの何れをも使用できる。また、補助膜モジュールの並列接続においては、数段で直列接続した補助膜モジュールを並列接続してもよく、補助膜モジュールの直列接続においては、並列接続した補助膜モジュールを数段にて直列接続してもよい。

【0019】図4は、図3の（イ）に示す並列接続運転と図3の（ロ）に示す直列接続運転とを可能にする膜モジュールシステムを示しており、主膜モジュール $A_0$ の供給配管には、ガス流量を監視する流量指示調節計31を接続し、凝縮器21への濃縮ガス送入管25には濃縮ガス濃度指示調節計32を、非濃縮ガスリサイクル配管23には不凝縮ガス濃度指示調節計33をそれぞれ接続してある。

【0020】図4において、 $d_1$ 、 $d_2$ …は供給ガス切替弁を、 $e_1$ 、 $e_2$ …は排出ガス切替弁を、 $f_0$ 、 $f_1$ 、 $f_2$ …は濃縮ガス切替弁を、 $g_1$ 、 $g_2$ …は濃縮リサイクルガス切替弁を、 $h_1$ 、 $h_2$ …は排出リサイクルガ

ス切替弁をそれぞれ示し、他の符号 $A_0$ 、 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $\dots$ 、 $b_1$ 、 $b_2$ 、 $\dots$ 、 $c_1$ 、 $c_2$ 、 $\dots$ は図3の(イ)並びに図3の(ロ)における符号と共通である。

【0021】このシステムを使用しての本発明による排ガスの処理は、次のようにして行われる。すなわち、排ガスが定常条件で供給されているときは、第1段目の濃縮ガス切替弁 $f_0$ のみが開かれ、他の切替弁は全て閉じられ、第1段目の主膜モジュール $A_0$ のみで処理が行われる。排ガスの供給量が定常値よりも増加すると、流量指示調節計31の作動により、2段目以降の供給ガス切替弁 $d_1$ 、 $d_2$ 、 $\dots$ 、排出ガス切替弁 $e_1$ 、 $e_2$ 、 $\dots$ 、濃縮ガス切替弁 $f_1$ 、 $f_2$ 、 $\dots$ が順次開いていき、流量指示調節計31が設定流量値に入るまで段数が増加し、逆に排ガスの供給量が定常値に向かって減少すると、これらの開かれた弁が逆の段数順序で閉じていく。

【0022】一方、排ガスの有機溶剤成分濃度が定常値よりも低下すると、主膜モジュールの透過側の濃縮ガス中の有機溶剤成分濃度が低下し、凝縮液量が減少し、凝縮器21のリサイクル配管側濃度指示調節計33の指示値と入口側濃度指示調節計32の指示値との差異が次第に減少し、この差異が零になるまで放置すると凝縮が全く行われない状態となる。

【0023】そこで、この差異を常時検出し、その差を演算し、演算値が設定値よりも小さくなろうとすると、第1段目の濃縮ガス切替弁 $f_0$ が閉じ、第1段目の濃縮リサイクルガス切替弁 $g_1$ が開き、第1段目の主膜モジュール $A_0$ の濃縮ガスが第2段目の膜モジュール $a_1$ に供給される。更に、第2段目の膜モジュール $a_1$ の非透過側リサイクルガス切替弁 $h_1$ が開くと同時にその先のブロア $c_1$ が作動し、第2段目の排出ガス切替弁 $e_1$ が閉の状態段2段目膜モジュール $a_1$ の非透過ガスが第1段目の主膜モジュール $A_0$ の供給側にリサイクルされ、第2段目の濃縮ガス切替弁 $f_1$ が開くと同時に第2段目膜モジュール $a_1$ の真空ポンプ $b_1$ が作動し、第2段目膜モジュール $a_1$ の直列接続運転が行われて第2段目膜モジュール $a_1$ から凝縮器21に濃縮ガスが送られる。

【0024】この濃縮ガスの有機溶剤成分濃度は第2段目膜モジュール $a_1$ による再濃縮のために高くなっており、この段階での両濃度指示調節計32、33の指示値の差異が設定所定値に達していなければ、次段の膜モジュール $a_2$ が直列接続運転に入り、上記両濃度指示調節計32、33の指示値の差異が設定値範囲になるまで、カスケード配列が延びていく。逆に排ガスの有機溶剤成分濃度が定常値に向かって減少すると、逆の順序でカスケード配列が短縮していく。

【0025】上記において、制御のための検出器や測定計並びにそれらの設置位置は、上記のガス流量計や濃度計の例に限定されることはなく、例えば、回収液側に流量計を設置すること、貯留タンク等の液面計を設置すること或いは、所定ラインにガス圧計を設置すること等も

可能である。

【0026】膜モジュールの膜には、有機溶剤成分と不活性ガスとを選択的に効率良く分離することのできるものであれば、適宜のものを使用でき、例えば、日東電工(株)製の有機蒸気分離膜(商品名:NTGS-2200)を使用できる。真空ポンプやブロアには、ライン内への不純物の混入防止上、ドライ方式を使用することが望ましい。凝縮器には、空形式、冷却水使用等の液体冷媒式の何れをも使用できる。

【0027】本発明によれば、排ガスの供給流量又は排ガス中の有機溶剤成分濃度が定常値に対し、大きく変動しても有機溶剤成分を高回収率で回収でき、排ガスを低い有機溶剤成分濃度で大気放出できる。このことは次の試験結果からも明らかである。

#### 【0028】試験結果

使用した膜モジュールシステムは、膜モジュールを8本備え、定常の排ガス供給条件に対しては、膜モジュール5本の並列接続運転とし、排ガス供給量の増加に対しては、膜モジュール8本の並列接続運転とし、供給排ガス中の有機溶剤成分濃度の減少に対しては膜モジュール5本並列-2本並列-1本の3段直列接続運転とするものである。

【0029】このシステムにおける膜モジュールには日東電工(株)製の有機蒸気分離膜を用いた有効膜面積 $14\text{ m}^2$ のNTGS-2200-S8を、真空ポンプにはルーツ型ドライ式(電力:3.7KW)を、大気放出配管のブロアにはルーツ型ドライ式(電力:0.4KW)を、2本目以降の各膜モジュールのブロアにはルーツ型ドライ式(電力:0.2KW)を、凝縮器には多管式水冷コンデンサ(伝熱面積: $3\text{ m}^2$ 、冷却水平均温度 $25^\circ\text{C}$ )をそれぞれ使用した。

【0030】被処理排ガスはヘキサン貯留タンクから排出されてくるヘキサン蒸気含有窒素ガス(圧力:1atm、外気温度: $10\sim 30^\circ\text{C}$ )であり、定常の供給条件は流量 $12.5\text{ Nm}^3/\text{hr}$ 、ヘキサン蒸気濃度2.5VOL%であり、この供給条件の排ガスを膜モジュール5本の並列接続運転で処理したところ、ヘキサン回収率は82%であり、大気放出ガスのヘキサン蒸気濃度は5.7VOL%であった。

【0031】この運転状態のままで、上記の排ガスの排出条件を流量 $200\text{ Nm}^3/\text{hr}$ の高風量条件にすると(ヘキサン蒸気濃度は2.5VOL%のまま)、ヘキサン回収率が68%に低下し、大気放出ガスのヘキサン蒸気濃度が9.6VOL%に上昇した。しかし、膜モジュール8本の並列接続運転に切替えたところ、ヘキサン回収率を82%に回復でき、大気放出ガスのヘキサン蒸気濃度を5.7VOL%に回復できた。

【0032】また、上記の5本並列接続運転のままで、上記の排ガスの供給条件をヘキサン蒸気濃度流量7VOL%の低濃度条件にすると(流量は $12.5\text{ Nm}^3/\text{hr}$ のまま)、ヘキサン回収率が15%に低下し、大気放出ガスのヘキサン蒸気濃度が6.0VOL%へとやや上昇した。しか

し、膜モジュール5本並列—膜モジュール2本並列—膜モジュール1本の3段カスケード配列運転に切替えたところ、ヘキサン回収率を72%にでき、大気放出ガスのヘキサン蒸気濃度を2.1VOL%と極低濃度にできた。

【0033】本発明の処理対象である、槽塔類から排出されてくる凝縮性有機溶剤成分を含有せる不活性ガスの混合ガスの高風量条件と低濃度条件とが重畳することは稀であるが、重畳した時は、大気放出ガス中の有機溶剤蒸気濃度を可及的に低濃度とするように、直列接続運転又は並列接続運転の何れかを優先させることが好ましい。例えば、上記の試験例の場合、並列接続運転を優先させることが好ましい。高風量条件と低濃度条件とが重畳した時、直列接続運転と並列接続運転とを一定のサイクルで強制的に交互に切替えることも可能である。

【発明の効果】本発明によれば、凝縮性有機溶剤成分を含む窒素ガス等の不活性ガスを混合ガスからその有機溶剤成分を膜モジュールシステムにより分離回収する場合、その被処理ガスの供給条件に変動が生じて、その変動に応じて膜モジュールの配列を並列または直列に自動的に組み替えることにより、有機溶剤成分を効率良く

回収できると共に大気放出ガスの有機溶剤成分濃度を低濃度にできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明において使用する膜モジュールシステムの説明図である。

【図2】上記膜モジュールシステムを使用した本発明の実施例を示す説明図であり、図2の(イ)は定常運転時を、図2の(ロ)は並列接続運転時を、図2の(ハ)は直列接続運転時をそれぞれ示している。

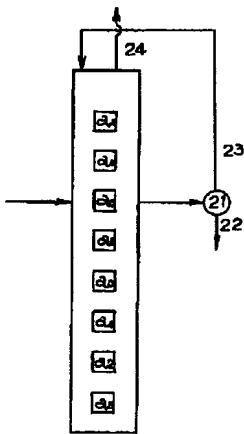
10 【図3】図3の(イ)は本発明における並列接続運転時のフロー図を、図3の(ロ)は本発明における直列接続運転時のフロー図をそれぞれ示している。

【図4】本発明において使用する膜モジュールシステムの一例のフロー図である。

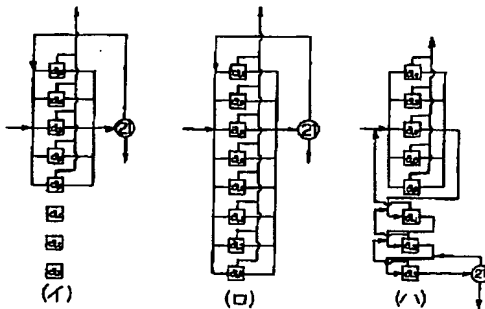
【符号の説明】

- |                   |        |
|-------------------|--------|
| A <sub>0</sub>    | 膜モジュール |
| a <sub>0</sub>    | 膜モジュール |
| a <sub>1</sub>    | 膜モジュール |
| a <sub>2</sub>    | 膜モジュール |
| 20 a <sub>3</sub> | 膜モジュール |

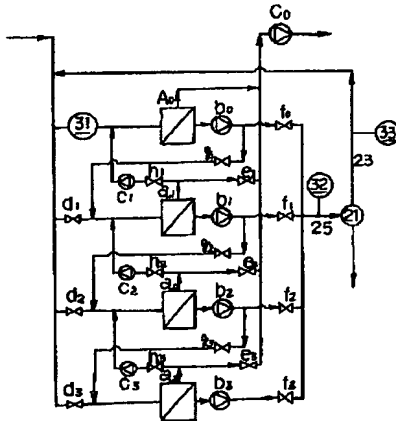
【図1】



【図2】



【図4】



【図3】

